

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81647

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 26 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
11/02	P T F			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220570

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 9 月 14 日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号

(72) 発明者 嘉戸 静司

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 小坂 裕美

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 石井 雅之

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号

三田工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 インク

(57) 【要約】

【目的】 印字物の耐水性および定着性が優れ、インクの保存安定性が優れたインクジェット記録用のインクを提供すること。

【構成】 重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックを水性媒体中に分散させる。

【効果】 印字物の耐水性および印字濃度が優れ、インクの分散粒子径の経時変化が小さいためにインクの保存安定性が良好である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックと、このカーボンブラックを分散させる水性媒体とを含むことを特徴とするインク。

【請求項 2】 重合性界面活性剤と共に、水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種をグラフト重合させる請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】 重合性界面活性剤がカーボンブラック 100 重量部に対して 10～1000 重量部の割合で添加される請求項 1 記載のインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインクに関し、特にインクジェット記録方式に適したインクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 近年のパーソナルコンピュータおよびソフトウェアの高性能化に伴い、プリンターなどの文字および図形画像の記録装置にも高性能化が要求されている。かかる画像の記録方式としては、ドットインパクト方式、熱転写方式、インクジェット方式などの種々の方法が挙げられるが、中でもインクジェット方式は、記録ヘッドの吐出オリフィス（微細孔）からインクの微粒子（記録液）を射出して記録画像を形成するために、（1）記録時の音が小さい、（2）高解像度の画像を高速で再現できる、（3）カラー表示が可能である、（4）普通紙に記録できる、（5）ランニングコストが低いなどの利点を有している。

【0003】 このインクジェット方式に用いるインクには、着色剤を水または水と水溶性有機溶媒の混合液（以下、「水性媒体」という）に溶解または分散したものなどが挙げられる。インクの特性は記録ヘッドとの関係を含めて考慮され、（1）印字物の品質が高いこと、

（2）インクの保存安定性が高いこと、（3）印字物の堅牢性（例えば耐水性、耐光性、定着性など）が高いこと、（4）印字装置の印字速度に対応したインクの周波数応答性が良いこと、（5）インクが被記録物で速やかに乾燥すること、（6）印字中もしくは印字中断後の再起動時に吐出オリフィスの目詰まりが生じない（吐出安定性が高い）こと、（7）インクの安全性が高いことなどが求められている。

【0004】 しかし、従来のインクは着色剤に水溶性染料を用いているために、印字物の堅牢性、とりわけ耐水性および耐光性が劣るという問題がある。そこで、カーボンブラックなどの顔料や分散染料、油性染料などの水不溶性の着色剤を用いることが検討され、これらを水性媒体に分散させるための分散剤も検討されている。し

かし、従来公知の分散剤は上記水不溶性の着色剤を水性媒体中に安定に分散させることが困難であり、特にインクを長期間保管した場合に着色剤が凝集したり、沈澱したりするためにインクの保存安定性が劣り、また吐出オリフィスが目詰まりして安定的にインクを吐出できなくなるという問題が生じている。

【0005】 さらに、これらのインクには、印字物が被印字体の表面から離脱し易いという定着性の悪さの問題もある。本発明の目的は、印字物の耐水性および定着性が優れ、かつ保存安定性が優れたインクを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明のインクは、重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックと、このカーボンブラックを分散させる水性媒体とを含むことを特徴とするものである。すなわち、本発明者らは、上記の技術的課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、着色剤としてカーボンブラックを使用することにより印字物の耐水性が高くなる一方、重合性界面活性剤をカーボンブラックの表面にグラフト重合させると、カーボンブラックと水性媒体との親和性が増大して着色剤の分散性およびインクの保存安定性が向上し、さらに印字物の定着性も向上したインクが得られるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0007】 また、本発明においては、重合性界面活性剤と共に水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種を加えてグラフト重合させたカーボンブラックを用いたときにも、前述と同様の作用を有するインクが得られる。本発明のインクにおける着色剤には、重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラック（以下、グラフト化カーボンブラックという）が用いられる。

【0008】 グラフト化カーボンブラックを得るために用いるカーボンブラックとしては、コンタクト法、フーネス法、サーマル法などの従来公知の方法により製造されたものが使用できる。これらのカーボンブラックの表面にはカルボキシ基、水酸基、カルボニル基などの官能基が存在するので、モノマーを表面にグラフト重合させることが可能である。カーボンブラックの一次粒子径は 10～100 nm、より好ましくは 15～40 nm である。

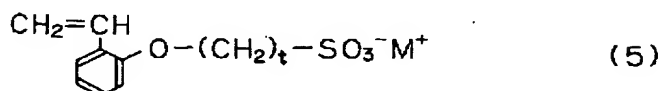
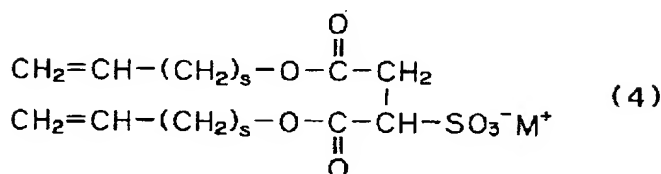
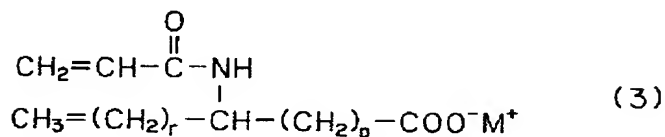
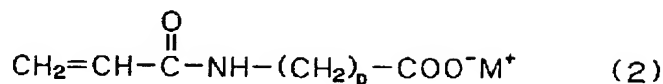
【0009】 重合性界面活性剤としては、分子中、好ましくは末端に重合性基（ビニル基、アリル基など）を有するものであって、例えば下記的一般式（1）～（7）で表される化合物が挙げられる。

## 【0010】

## 【化 1】

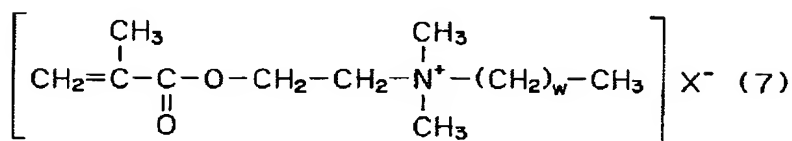
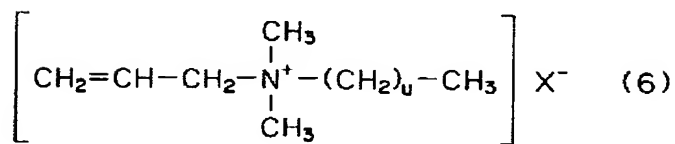
3

4



【0011】

\*20\*【化2】



【0012】(式中、Mは金属原子、好ましくはNa、Kなどのアルカリ金属原子を示す。mは5～10、pは7～12、rは7～12、sは6～11、tは7～12、uは8～13、wは8～13の整数を示す。Xはアニオン、好ましくは塩素、臭素などのハロゲン原子を示す。)

重合性界面活性剤と共にグラフト重合させてもよい水溶性モノマーとしては、例えばN-アクリロイルモルフォリン、スチレンスルホン酸塩、アミノエチルメタクリレート、アクリルアミド類などが挙げられ、これらのうち2種以上を混合して使用することもできる。

【0013】重合性界面活性剤と共にグラフト重合させてもよい非水溶性モノマーとしては、例えばスチレン、ピバリン酸ビニルなどの酢酸ビニル系モノマーなどが挙げられ、これらのうち2種以上を混合して使用することもできる。グラフト化カーボンブラックは、前記カーボンブラックを水中に分散させて、重合性界面活性剤および水溶性重合開始剤を加え、さらに場合により水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種を加え

て、攪拌しながらグラフト重合を行わせて得られる。グラフト重合反応は、通常40～100℃の温度で5～10時間、より好ましくは60～80℃の温度で5～8時間行われる。

【0014】カーボンブラックの添加量は特に限定されないが、水に対して2～30重量%、より好ましくは5～20重量%の濃度である。重合性界面活性剤の添加量は、カーボンブラックの重量に対して0.1～10倍量、より好ましくは0.25～4倍量である。水溶性重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-N-ベンジルアミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノプロパン]二塩酸塩などが挙げられる。水溶性重合開始剤の添加量は特に限定されないが、全モノマー成分に対して5～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。

【0015】水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーのモノマー成分の添加量は特に限定されないが、カーボン

ブラック 100 重量部に対して 50～300 重量部、より好ましくは 80～200 重量部である。但し、非水溶性モノマーの添加量は、水溶性モノマーとの総量中で 0～50 重量%、より好ましくは 10～25 重量%である。

【0016】本発明のインクは前述の方法で作製されたグラフト化カーボンブラックを水性媒体中に加え、ボールミルなどの分散手段を用いて分散した後、粒度を調整するために必要に応じて遠心分離やフィルターによるろ過を行うことによって得られる。水性媒体とは、水または水と水溶性有機溶媒との混合液をいう。水溶性有機溶媒としては特に限定されないが、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、sec-ブチルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの多価アルコール類、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコール類のアルキルエーテ\*

\*ル誘導体類、グリセリルモノアセテートなどの多価アルコール類のエステル誘導体類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの含窒素環状化合物などが挙げられる。

【0017】この水溶性有機溶媒は、紙上に印刷されたインクの蒸発を助け、その蒸発速度を調整する作用を有する。上記水溶性有機溶媒の水に対する割合は、水性媒体としての特性を維持するために、水 100 重量部に対して 30 重量部以下、より好ましくは 5～20 重量部である。グラフト化カーボンブラックの添加量は特に限定されないが、水性媒体に対して 1～20 重量%、より好ましくは 3～15 重量%である。

【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明のインクを説明する。

実施例 1～4

(1) グラフト化カーボンブラックの作製

グラフト化カーボンブラックを得るための各成分とそれらの配合量を表 1 に示す。

【0019】

【表 1】

	配合量 (重量部)						水
	カーボンブラック	重合性界面活性剤	水溶性モノマー N-アクリロイル モルフォリン	非水溶性モノマー スチレン	有機酸 ビニル	水溶性重合開始剤	
実施例 1	2.1	2.1	—	—	—	0.4	95.4
実施例 2	2.0	2.0	2.0	—	—	0.4	93.6
実施例 3	2.0	1.0	2.0	0.2	—	0.4	94.4
実施例 4	2.0	4.0	—	—	1.5	0.5	93.0

【0020】表中、重合性界面活性剤としては、ウンデシレン酸ナトリウム〔前記一般式 (1) の m が 8 である化合物〕を用いた。また、水溶性重合開始剤としては、2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (和光純薬社製の V-50) を用いた。表 1 に示した組成物を 80℃で 5 時間反応し、グラフト重合を行わせてグラフト化カーボンブラックを得た。

(2) インクの作製

上記グラフト化カーボンブラックを用い、下記の組成でインク組成物を作製した。

【0021】

グラフト化カーボンブラック 5.0 重量部  
グリセリン 1.5 重量部  
エタノール 8.0 重量部  
蒸留水 85.5 重量部

次いで、上記組成物をボールミル中で 5 時間分散してインクを得た。比較例インクを得るための各成分の配合量を示す。

【0022】

カーボンブラック 5.0 重量部  
ウンデシレン酸ナトリウム 1.0 重量部  
グリセリン 1.5 重量部  
エタノール 8.0 重量部  
蒸留水 84.7 重量部

次いで、上記組成物をボールミル中で 5 時間分散してインクを得た。

インクの評価

実施例 1～4 および比較例で得られたインクについて、以下の各試験を行い、その特性を評価した。

(1) インクの分散粒径の経時変化測定試験

インクを製造した直後および室温で 60 日放置した後、インク中のカーボンブラックの分散粒径〔中心粒径  $D_{50}$  ( $\mu m$ )〕を、光散乱法により測定した。測定は H O R I B A 社製の L A-700 を用いて行った。

(2) 印字濃度測定試験

実施例および比較例のインクを用い、インクジェットプリンタで紙面上に黒ベタを印字して、初期の印字濃度を反射濃度計 (東京電飾社製の T C-6 D S) を用いて測

定した。

### （３）印字物の耐水性試験

画像濃度測定試験に用いた紙を、20℃の水に浸して5分間放置し、十分に乾燥させた後、上記と同じ反射濃度計を用いてその印字濃度を測定し、上記（２）の初期の印字濃度とから下記式を用いてインクの耐水性を求めた。

【0023】

【数１】

$$\text{耐水性 (\%)} = \frac{\text{浸水後の印字濃度}}{\text{初期の印字濃度}} \times 100$$

### 【0024】（４）印字物の定着性試験

上記と同じプリンタを用いて黒ベタを印字し完全に乾燥

させた後、底面にろ紙を貼った400gの重りでこすり、ろ紙に付着したインクの濃度を上記と同じ反射濃度計により測定し、ベースとなるろ紙の濃度とから下記式を用いて定着性を求めた。

【0025】

【数２】

$$\text{定着性 (\%)} = \frac{(\text{測定値}) - (\text{ろ紙の濃度})}{(\text{ろ紙の濃度})} \times 100$$

10 【0026】上記式から明らかなように、計算値が小さいほど定着性が優れていることを示す。以上の特性の評価の結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

	分散粒子径 (μm)		初期の 印字濃度	耐水性 (%)	定着性 (%)
	初期粒径	保存後粒径			
実施例1	0.266	0.272	1.350	100	17.1
実施例2	0.244	0.249	1.364	100	16.4
実施例3	0.232	0.228	1.348	100	11.8
実施例4	0.359	0.281	1.322	100	15.0
比較例	0.218	0.263	1.332	100	85.5

【0028】表2から明らかなように、実施例1～4および比較例のインクは、いずれもカーボンブラックを着色剤として用いているために耐水性に優れており、印字濃度も十分な値である。しかし、カーボンブラックの表面に重合性界面活性剤をグラフト重合させた実施例1～4のインクは、比較例のインクに比べて定着性が優れており、さらに分散粒子径の経時変化が小さいことから、30 保存安定性にも優れている。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、水不溶性のカーボンブ

ラックの表面に重合性界面活性剤（および、場合により所定のモノマーを加えたもの）をグラフト重合させたグラフト化カーボンブラックを着色剤として用いているために、印字物の耐水性が高く、印字濃度も十分な値を示すだけでなく、インクの分散粒子径の経時変化が小さいためにインクの保存安定性が良好である。さらに、印字物の定着性にも優れている。

【0030】従って、本発明のインクは、特にインクジェットプリンタ用インクの用途に好適である。